

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 653 484 A1**

12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt: **94203097.4**

51 Int. Cl.<sup>8</sup>: **C11D 7/50, B01D 12/00,  
C23G 5/028**

22 Date de dépôt: **25.10.94**

30 Priorité: **04.11.93 BE 9301214**

43 Date de publication de la demande:  
**17.05.95 Bulletin 95/20**

84 Etats contractants désignés:  
**AT CH DE ES FR GB IT LI NL SE**

71 Demandeur: **SOLVAY (Société Anonyme)**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles (BE)**

72 Inventeur: **Barthelemy, Pierre**  
**rue Fond du Village, 23A**  
**B-1315 Pietrebais (BE)**  
Inventeur: **Paulus, Mireille**  
**avenue Stienon, 7/3**  
**B-1020 Bruxelles (BE)**  
Inventeur: **Putteman, Robert**  
**Benoit de Donderstraat, 17**  
**B-9370 Lebbeke (BE)**

74 Mandataire: **Anthoine, Paul et al**  
**SOLVAY S.A.**  
**Département de la Propriété Industrielle,**  
**Rue de Ransbeek, 310**  
**B-1120 Bruxelles (BE)**

54 **Compositions comprenant du pentafluorobutane et utilisation de ces compositions.**

57 L'invention concerne des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, du 1,2-dichloroéthylène et éventuellement un alcanol en C1-C3. Ces compositions sont utilisables notamment comme solvant pour le nettoyage et le défluxage de composants électroniques et pour le dégraissage des métaux.

**EP 0 653 484 A1**

L'invention concerne des compositions comprenant du pentafluorobutane et l'utilisation de ces compositions, notamment comme agent de nettoyage et/ou de séchage de surfaces solides.

Les hydrocarbures chlorofluorés complètement halogénés (CFC), en particulier le 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (CFC-113), sont largement utilisés comme solvants dans l'industrie pour le dégraissage et le nettoyage de surfaces diverses, particulièrement pour des pièces solides de forme compliquée et difficiles à nettoyer. Outre leur utilisation en électronique dans le nettoyage des flux de soudure pour éliminer le flux décapant qui adhère aux circuits imprimés, ils sont également classiquement utilisés pour dégraisser des pièces métalliques ou pour nettoyer des pièces mécaniques de haute qualité et de grande précision. Dans ces diverses applications, le CFC-113 est le plus souvent associé à d'autres solvants organiques, de préférence sous forme de compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques ayant sensiblement la même composition dans la phase vapeur et dans la phase liquide, de sorte qu'elles peuvent être aisément employées au reflux.

Des compositions à base de CFC-113 sont aussi classiquement utilisées comme agent dessicatif, afin d'éliminer l'eau adsorbée à la surface de pièces solides.

Toutefois, le CFC-113, de même que d'autres chlorofluoroalcanes complètement halogénés, est aujourd'hui suspecté d'être impliqué dans la destruction de la couche d'ozone stratosphérique.

En conséquence, il y a actuellement un besoin urgent de trouver de nouvelles compositions, n'ayant pas d'influence néfaste sur la couche d'ozone.

A cette fin, un certain nombre de compositions azéotropiques à base d'hydrofluoroalcanes ont été récemment proposées. En particulier, la demande de brevet EP-A-0512885 (ELF ATOCHEM) propose une composition azéotropique comprenant en poids 93 à 99 % de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFA-365mfc) et de 7 à 1 % de méthanol.

Un des objectifs de la présente invention est de fournir d'autres compositions formant éventuellement des azéotropes ou des pseudo-azéotropes, qui soient particulièrement performantes lorsqu'elles sont utilisées comme agent de nettoyage dans des procédés de nettoyage par solvant. L'invention a encore pour objet de telles compositions possédant des propriétés particulièrement adaptées au nettoyage des cartes de circuits imprimés. Un autre objectif de l'invention est de fournir de telles compositions dépourvues d'effet destructeur vis-à-vis de la couche d'ozone, compositions dès lors utilisables en remplacement des solvants à base de chlorofluoroalcanes complètement halogénés.

La présente invention concerne dès lors des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 1,2-dichloroéthylène.

Le 1,2-dichloroéthylène existe sous deux formes isomériques, le cis-1,2-dichloroéthylène et le trans-1,2-dichloroéthylène. Aux fins de la présente invention, on entend par 1,2-dichloroéthylène indifféremment l'un ou l'autre isomère ou un mélange de ceux-ci. Néanmoins, le trans-1,2-dichloroéthylène est l'isomère préféré.

Les teneurs en 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et en 1,2-dichloroéthylène dans les compositions selon l'invention peuvent varier dans de larges mesures, selon l'utilisation envisagée.

Généralement, les compositions selon l'invention contiennent au moins 45 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. Elles en contiennent avantageusement au moins 50 % en poids. De manière particulièrement préférée, elles en contiennent au moins 60 %. Elles peuvent en contenir jusqu'à 90 % en poids. Le plus souvent, elles en contiennent au plus 85 % en poids, de préférence au plus 80 % en poids.

Les compositions selon l'invention contiennent de 10 à 55 % en poids de 1,2-dichloroéthylène. De préférence, elles en contiennent de 15 à 50 %. De manière particulièrement préférée, elles en contiennent de 20 à 40 %.

Avantageusement, les compositions selon l'invention contiennent en outre un alcanol choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol et l'isopropanol. En règle générale, la quantité d'alcanol présent dans les compositions selon l'invention ne dépasse pas 15 % du poids de la composition. De préférence, elles en contiennent de 0,5 à 10 %.

Divers additifs peuvent éventuellement être présents dans les compositions selon l'invention. Les compositions selon l'invention peuvent ainsi contenir des stabilisants, des agents tensioactifs ou tous autres additifs permettant d'améliorer les performances des compositions selon l'invention lors de leur utilisation. La nature et la quantité de ces additifs sont fonction de l'utilisation envisagée et sont aisément définies par l'homme du métier. En règle générale, la quantité d'additifs présente dans les compositions selon l'invention ne dépasse pas environ 20 % du poids de la composition, le plus souvent pas plus de 10 %.

Des compositions selon l'invention préférées sont celles qui contiennent le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le 1,2-dichloroéthylène dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope.

Des compositions selon l'invention particulièrement préférées sont celles qui contiennent le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le 1,2-dichloroéthylène et un alcanol choisi parmi le méthanol et l'éthanol dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope ternaire.

Fondamentalement, l'état thermodynamique d'un fluide est défini par quatre variables interdépendantes : la pression (P), la température (T), la composition de la phase liquide (X) et la composition de la phase gazeuse (Y). Un azéotrope est un système particulier à au moins deux composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est exactement égal à Y. Un pseudo-azéotrope est un système à au moins deux composants pour lequel, à une température donnée et à une pression donnée, X est substantiellement égal à Y. En pratique, cela signifie que les constituants de tels systèmes azéotropiques et pseudo-azéotropiques ne peuvent pas être séparés facilement par distillation et dès lors leur composition reste substantiellement constante dans les opérations de nettoyage par solvant, ainsi que dans les opérations de récupération de solvants usagés par distillation.

Aux fins de la présente invention, on entend, par pseudo-azéotrope, un mélange de deux ou plusieurs constituants dont le point d'ébullition (à une pression donnée) diffère du point d'ébullition de l'azéotrope de 0,2 °C au maximum.

Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le 1,2-dichloroéthylène forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire lorsque leur mélange est constitué essentiellement de 56 % à 82 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 44 à 18 % en poids de 1,2-dichloroéthylène. Une composition préférée formant un azéotrope ou un pseudo-azéotrope est constituée de 60 à 78 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 40 à 22 % en poids de 1,2-dichloroéthylène. Sous une pression de 1022 mbar, la composition binaire constituée essentiellement d'environ 70 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'environ 30 % en poids de 1,2-dichloroéthylène constitue un azéotrope dont le point d'ébullition est d'environ 36,3 °C. Cette composition est tout particulièrement avantageuse.

Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le 1,2-dichloroéthylène et le méthanol forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope ternaire lorsque leur mélange est constitué essentiellement de 62 à 68 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 28 à 34 % en poids de 1,2-dichloroéthylène et de 2 à 7 % en poids de méthanol. A la pression atmosphérique, la composition ternaire constituée essentiellement d'environ 64,9 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, d'environ 31,5 % en poids de 1,2-dichloroéthylène et d'environ 3,6 % en poids de méthanol constitue un azéotrope, dont le point d'ébullition est d'environ 32 °C. Cette composition est tout particulièrement avantageuse.

Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le 1,2-dichloroéthylène et l'éthanol forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope ternaire lorsque leur mélange est constitué essentiellement de 64 à 68 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 30 à 35 % en poids de 1,2-dichloroéthylène et de 1 à 3 % en poids d'éthanol. A la pression atmosphérique, la composition ternaire constituée essentiellement d'environ 66,1 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, d'environ 32,3 % en poids de 1,2-dichloroéthylène et d'environ 1,6 % en poids d'éthanol constitue un azéotrope, dont le point d'ébullition est d'environ 34 °C. Cette composition est tout particulièrement avantageuse.

Les compositions selon l'invention présentent un point d'ébullition adéquat pour remplacer les compositions à base de CFC-113 dans les appareillages de nettoyage existants. En ce qui concerne son impact sur l'environnement, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane apparaît particulièrement intéressant, puisqu'il présente un potentiel de destruction de l'ozone nul. Les compositions selon l'invention sont en outre inertes à l'encontre des différents types de surfaces à traiter, que celles-ci soient en métal, en plastique ou en verre.

Les compositions selon l'invention peuvent dès lors être utilisées dans les mêmes applications et selon les mêmes techniques que les compositions antérieures à base de CFC-113. En particulier, les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme agent de nettoyage, solvant, dégraissant, défluxant ou dessicatif. Les compositions ternaires contenant un alcanol apparaissent particulièrement intéressantes, en particulier celles où les constituants sont présents dans des proportions dans lesquelles ils forment un azéotrope ou pseudo-azéotrope.

L'invention concerne dès lors aussi l'utilisation des compositions selon l'invention comme agent de nettoyage, comme agent dégraissant de surfaces solides, comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés, contaminées par un flux décapant et des résidus de ce flux ou comme agent dessicatif pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides.

Les exemples ci-après, non limitatifs, illustrent l'invention de manière plus détaillée.

#### 55 Exemple 1

Pour mettre en évidence l'existence de compositions azéotropiques ou pseudo-azéotropiques binaires entre le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et le 1,2-dichloroéthylène, on a utilisé un appareillage en verre constitué

EP 0 653 484 A1

d'un flacon bouilleur de 50 ml surmonté d'un condenseur à reflux. La température du liquide est mesurée au moyen d'un thermomètre plongeant dans le flacon.

20,9 g de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane pur ont été chauffés à ébullition sous une pression de 1022 mbar, puis de petites quantités de trans-1,2-dichloroéthylène, pesées avec précision, ont été progressivement introduites dans le flacon au moyen d'une seringue, via une tubulure latérale.

La détermination de la composition azéotrope a été réalisée par un relevé de l'évolution de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa composition. La composition pour laquelle a été observé un point d'ébullition minimum est la composition azéotrope sous la pression de travail.

Le tableau ci-après rassemble les températures d'ébullition obtenues pour différentes compositions de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (PFBA) et de trans-1,2-dichloroéthylène (DCEe). On y observe que la meilleure estimation de la composition pour laquelle le point d'ébullition est minimum (36,3 °C) est d'environ 70 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 30 % en poids de trans-1,2-dichloroéthylène. Le point d'ébullition est de 36,5 °C ± 0,2 °C pour une composition contenant environ de 56 à 82 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, sous une pression de 1022 mbar.

TABLEAU I

PFBA, g	DCEe ajouté,g (qté cumulée)	Teneur en DCEe		Point d'ébul., °C
		% poids	% mol	
20,9	0	0,00	0,00	40,8
	0,087	0,42	0,63	40,5
	0,211	1,00	1,52	40,3
	0,488	2,28	3,44	39,9
	0,826	3,80	5,69	39,4
	1,018	4,65	6,92	39,1
	1,302	5,86	8,69	38,8
	1,629	7,23	10,63	38,4
	1,891	8,30	12,14	38,1
	2,228	9,63	14,00	37,8
	2,627	11,16	16,10	37,7
	3,018	12,62	18,06	37,4
	3,570	14,59	20,69	37,1
	4,019	16,13	22,69	36,9
	4,577	17,90	24,98	36,7
	5,451	20,68	28,48	36,6
	5,939	22,13	30,26	36,5
	6,459	23,61	32,06	36,4
	7,331	25,97	34,88	36,4
	7,837	27,27	36,41	36,3
9,120	30,38	39,98	36,3	
9,896	32,13	41,96	36,3	
10,578	33,60	43,59	36,4	
12,163	36,79	47,05	36,5	
13,899	39,94	50,38	36,5	
16,403	43,97	54,51	36,7	
20,529	49,55	59,99	37,1	
25,335	54,80	64,92	37,9	
28,117	57,36	67,26	38,2	

Exemple 2

On a préparé une solution contenant 66,2 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 29,8 % en poids de trans-1,2-dichloroéthylène et 4 % en poids de méthanol. Cette solution a été soumise à une distillation à pression atmosphérique à l'aide d'une colonne de Vigreux. La température d'ébullition est restée constamment égale à 32 °C. Différentes fractions du distillat, représentant chacune de 5 à 20 % du poids de la

## EP 0 653 484 A1

solution initiale ont été prélevées grâce à un répartiteur "pis-de-vache", puis analysées par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau II rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU II

5

Fraction du distillat	PFBA (% poids)	DCEe (% poids)	Méthanol (% poids)
1 (5,7 % poids de la solution)	64,9	31,5	3,6
2 (12,1 % poids de la solution)	65,1	31,2	3,7
3 (16,5 % poids de la solution)	65,3	31,0	3,7
4 (15,0 % poids de la solution)	65,6	30,7	3,7
5 (10,3 % poids de la solution)	65,9	30,3	3,8
6 (14,0 % poids de la solution)	66,2	30,0	3,8

10

15

La composition pratiquement identique des différentes fractions obtenues révèle l'existence d'un azéotrope ternaire entre le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le trans-1,2-dichloroéthylène et le méthanol dont la composition estimée est de 64,9 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 31,5 % en poids de trans-1,2-dichloroéthylène et 3,6 % en poids de méthanol.

20

### Exemple 3

On a préparé une solution contenant 66,2 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 32,1 % en poids de trans-1,2-dichloroéthylène et 1,7 % en poids d'éthanol. Cette solution a été soumise à une distillation à pression atmosphérique à l'aide d'une colonne de Vigreux. La température d'ébullition est restée constamment égale à 34 °C. Différentes fractions du distillat, représentant chacune environ de 5 à 15 % du poids de la solution initiale ont été prélevées grâce à un répartiteur "pis-de-vache", puis analysées par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau III rassemble les résultats obtenus.

25

TABLEAU III

30

Fraction du distillat	PFBA (% poids)	DCEe (% poids)	Ethanol (% poids)
1 (4,8 % poids de la solution)	66,1	32,4	1,5
2 (16,7 % poids de la solution)	66,1	32,3	1,6
3 (12,7 % poids de la solution)	66,1	32,3	1,6
4 (12,2 % poids de la solution)	66,3	32,1	1,6
5 (12,1 % poids de la solution)	66,2	32,2	1,6
6 (15,1 % poids de la solution)	66,2	32,2	1,6
7 (10,5 % poids de la solution)	66,3	32,0	1,7

35

40

La composition pratiquement identique des différentes fractions obtenues révèle l'existence d'un azéotrope ternaire entre le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, le trans-1,2-dichloroéthylène et l'éthanol dont la composition estimée est de 66,1 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 32,3 % en poids de trans-1,2-dichloroéthylène et 1,6 % en poids d'éthanol.

45

### **Revendications**

1. Compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et du 1,2-dichloroéthylène.

50

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent au moins 50 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 15 à 50 % en poids de 1,2-dichloroéthylène.

3. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre un alcanol choisi parmi le méthanol, l'éthanol, le propanol et l'isopropanol.

55

4. Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1,2-dichloroéthylène dans des proportions pour lesquelles ils

forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope binaire.

- 5
5. Compositions selon la revendication 4, caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement de 56 % à 82 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 44 à 18 % en poids de 1,2-dichloroéthylène.
- 10
6. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloroéthylène et d'un alcanol dans des proportions pour lesquelles ils forment un azéotrope ou un pseudo-azéotrope ternaire.
- 15
7. Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement de 62 à 68 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 28 à 34 % en poids de 1,2-dichloroéthylène et de 2 à 7 % en poids de méthanol.
- 20
8. Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce qu'elles sont constituées essentiellement de 64 à 68 % en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 30 à 35 % en poids de 1,2-dichloroéthylène et de 1 à 3 % en poids d'éthanol.
- 25
9. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comme agent de nettoyage.
- 30
10. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comme agent dégraissant de surfaces solides.
- 35
11. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comme agent de nettoyage de cartes de circuits imprimés, contaminées par un flux décapant et des résidus de ce flux.
- 40
- 45
- 50
- 55
12. Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comme agent dessicatif pour éliminer l'eau adsorbée à la surface d'objets solides.



Office européen  
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 20 3097

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	EP-A-0 512 885 (ELF ATOCHEM) * revendications * ---	1,3,9-12	C11D7/50 B01D12/00 C23G5/028
A	US-A-5 064 560 (A. N. MERCHANT) * revendications 1-7 * ---	1,3,9-12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 571 (C-1121) 18 Octobre 1993 & JP-A-05 168 805 (ASAHI GLASS CO LTD) 2 Juillet 1993 * abrégé * -----	1,9-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C11D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 6 Février 1995	Examineur Grittern, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)